

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-206458

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>G 03 F 7/039  
7/004

識別記号

5 0 3

庁内整理番号

7124-2H  
7124-2H  
2104-5F

⑬公開 平成3年(1991)9月9日

H 01 L 21/30 3 0 1 R※  
審査請求 有 請求項の数 4 (全12頁)

⑭発明の名称 化学的に増補されたフォトレジスト

⑯特 願 平2-31681

⑰出 願 平2(1990)2月14日

優先権主張 ⑱1989年3月14日⑲米国(US)⑳322848

- ⑳発 明 者 ウィリアム・ロス・ブ ランズボウルド アメリカ合衆国ニューヨーク州(12603) ポキープシ、クローバーヒルロード22
- ㉑発 明 者 クリストファー・ジョ ン・ノーアズ アメリカ合衆国ニューヨーク州(12590) ウォツピン ガーズフォールズ、アルバインドライブ17イー
- ㉒出 願 人 インターナショナル・ ビジネス・マシーンズ・コーポレーション アメリカ合衆国 10504、ニューヨーク州アーモンク (番地なし)
- ㉓復 代 理 人 弁理士 高木 千嘉  
最終頁に続く

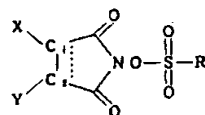
## 明 細 書

1.発明の名称 化学的に増補されたフォトレジスト

## 2.特許請求の範囲

- 1)(a) 溶解度が酸で除去できる保護基の存在に依存する重合性または分子状組成物および
- (b) 放射線に露光すると強酸を発生するスルホン酸前駆体の重合性または分子状組成物から成る、フォトン、電子線およびエックス線露光装置で使用するためのレジスト。

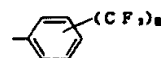
2) スルホン酸前駆体が下記の構造式



(I)

(ここでC<sub>1</sub>およびC<sub>2</sub>は単結合または二重結合を形成し、Rは-CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、

-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Z(ここでnは1~4でありZはH、アルキルまたはアリール、



(II)



(III)

ここでmは1~5である)から選ばれ、そして

XおよびYは(1)1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含んでもよい単環または多環を形成するか、(2)縮合した芳香環を形成するか、(3)独立して水素、アルキルまたはアリールであるか、(4)他のスルホニルオキシイミドを含む残基に結合してよく、または(5)重合性連鎖またはバックボーンに結合してもよい)を有するスルホニルオキシイミドである請求項1に記載のレジスト。

3) 前記組成物が可溶性重合体および分子溶解

度抑制化合物からなる請求項1に記載のレジスト。

- 4) 置換されたベンゼン化合物の十分な量で強酸の生成を増強した請求項1に記載のレジスト。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (発明の利用分野)

本発明は増加した感度を有し、金属性増感剤を含まない平版レジスト(lithographic resist)またはフォトレジストに関する。特に紫外線、電子線、またはエックス線の放射により強酸を発生するスルホニルオキシイミド増感剤を用いて化学的な増幅が達成されるレジストに関する。

#### (関連技術)

半導体素子の製造には工程の間に画像を形成し画像パターンを転写できるレジスト組成物を使用する必要がある。半導体回路の密度を増加

の樹脂と尿素、フェノール、またはメラミンとの熱硬化性有機重合物および第Ⅵa族(即ちS、SeまたはTe)オニウム塩からなっている。このような組成物をフォトレジストとして使用することが示唆されている。

米国特許第4,108,747号には光開始剤としてポリアリールオニウムトリフルオロメタンスルホネート塩を種々のカチオン重合性有機材料のために使用することが開示されている。ここで開示されたイオン性オニウムトリフレート(triflate)塩は画像形成性フォトレジストにおいて有用であることが示されネガ像はエポキシノボラック樹脂を架橋結合するというメカニズムにより形成される。

米国特許第4,371,605号にはある種の光重合性組成物のための光開始剤としてN-ヒドロキシアミドおよびN-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステルの使用が開示されている。ポリ芳

させる必要すなわち大規模集積回路(VLSI)装置から極大規模集積回路装置(ULSI)への動向がより高まるにつれ極微細な公差を維持でき製造できるようなサブミクロンの写真平版(photolithography)に有用な材料への要求が重要となっている。このような公差を達成するために重合性材料および酸生成増感剤からなる化学的に増補されたレジスト系が開発され、それは紫外線、電子線およびエックス線放射光を使用することにより感度が増加するという利点を得られる。レジスト、平版レジスト、およびフォトレジストという用語は互いに交換可能に使用される。これらの材料の薄膜は異なった放射線の波長またはモードにより画像形成されて当業で知られるような乾式または湿式法に耐えるようなパターンを形成する。

米国特許第4,102,687号にはUV硬化性有機樹脂組成物が開示されそれはフォルムアルデヒド

香族系増感剤を加えて、組成物の感度を増強しているがしかしこれらの増感剤は254nmでは不透明すぎるので遠UVを適用するには有用でない。これらの光開始について考えられるメカニズムとしては照射により光開始剤が分解して対応するスルホン酸を生成し次に重合性物質のカチオン重合を触媒していると考えられる。重合性材料としてはエチレン系不飽和組成物開環を行う環状組成物、および酸性触媒作用をうける重合性材料(例えばメラミン樹脂)が挙げられる。

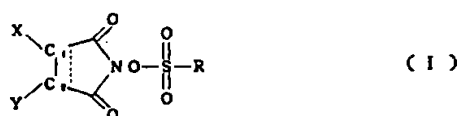
米国特許第4,603,101号にはカチオン性光開始剤例えばジアリールヨードニウム塩およびアリールスルホニウム塩、および $\pi$ -置換有機メチルビニルアリールエーテルから造られるポリスチレンからなるフォトレジスト組成物が開示されている。より長い波長に対して、更に感度を上げた系を製造する方法も開示されている。

ウメハラら著 "Application of Silicon

Polymer as Positive Photo Sensitive Material" (Society of Plastic Engineers, Mid-Hudson Section, Technical Papers: Photo Polymers-Processes and Materials, 122~131 頁 (1988) にはポジ型組成物の使用が開始されそれは向上した親水性を示す重合体を含むシリルエーテルおよびトリハロメチルで置換された s-トリアジンおよび 1,3,4-オキサジアゾール光誘導性酸前駆体からなっている。N-フェニルスルホニルオキシ-1,8-ナフタリンイミド増感剤の使用も示されているが、その特性は標準品または規格品としてのキノンジアジドより劣っていたと述べられている。

オニウム塩増感剤は多くのレジスト重合体との相溶性に欠けるので使用困難であるがこれは極性の相違および多くの有機溶媒特に非極性または中程度の極性溶媒中における溶解度に限界があるからであった。

スルホン酸前駆体が下記の構造式



〔ここでC<sub>1</sub>およびC<sub>2</sub>は単結合または二重結合を形成し、Rは-CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Z (ここでnは1~4でありZはH、アルキルまたはアリール、



ここでmは1~5である) から選ばれ、そして

XおよびYは(1)1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含んでもよい単環または多環を形成し、(2)縮合した芳香環を形成するか、(3)独立して水素、アルキルまたはアリールであるか、(4)

Ph<sub>3</sub>SSbF<sub>6</sub>のような金属イオンを有するオニウム塩は、高い純度と高い熱安定性を有ししかも非常に感度の高いレジスト系を与えるが反応性イオンエッチングの間に不溶性で不揮発性の金属酸化物の生成を避ける必要とイオン注入の間の金属による汚染を防ぐ必要があるため半導体の工程においては非金属性増感剤に対する要求が存在する。

(発明の要約)

本発明は紫外線、電子線およびエックス線露光装置で使用するためのレジストを提供するものであって、該レジストは溶解度が酸で除去できる保護基の存在に依存する重合性または分子状組成物および

放射線に露光すると強酸を発生するスルホン酸前駆体から成り、フォトン、電子線およびエックス線露光装置で使用するためのレジストである。そして

他のスルホニルオキシイミドを含む残基に結合してよく、または、(5)重合性連鎖またはバックボーンに結合してもよい)を有するN-スルホニルオキシイミドである。本発明のスルホニルオキシイミド増感剤は種々のフォトレジスト組成物中で使用した場合感度が増加し種々の放射線条件下でも露光されることが見出された。本発明のレジスト調製物はN-フルオロアルキルスルホニルオキシイミド増感剤、および酸で除去可能なカーボネイトまたはカルボキシレートのような保護基を有する重合性樹脂または分子状モノマーからなる。保護可能なこのような樹脂やモノマーの多くは当業者によく知られている。例えばクレゾールノボラックのようなノボラック樹脂、p-ヒドロキシスチレンおよびメタクリル酸とそのエステルとの共重合体並びにその単量体前駆体が挙げられる。スルホニルオキシイミド増感剤は樹脂と混合されるか重合体バ

ックボーンに結合されるかして使用され、そしてこの樹脂を紫外線、電子線またはエックス線、放射線に露光した時その組成物がポジ型トーンで使用される時はより溶けやすくまたネガ型トーンで使用されるときにはより溶けにくくなるような量で存在する。一般にスルホニルオキシイミド増感剤は樹脂に対して約1~20重量%で存在する。このようなスルホン酸前駆体は樹脂を基準に5~10重量%で使用するのが好ましい。レジスト調製物はその調製物の感度を増強するための添加剤を含有してよく、添加剤としては可塑剤、界面活性剤、付着促進剤、型用溶媒(casting solvents)、染料、保存剤などが挙げられ当業者には明らかであろうが、ポジ型またはネガ型に作製できる。

当業者が本発明をよりよく実施するために以下に実施例を示すがそれに制限されるものではない。ここで示した部およびパーセントはすべ

ビリジン1当量を塩化メチレン中のN-ヒドロキシカルボキシイミドとトリフルオロメタンスルホン酸無水物との等量混合物に0~10℃で加えると第1表に示したように中~高収率で得られた。

第 1 表

生成物	収量	融 点
ODT	30%	113~115℃
MDT	90%	88~ 90℃
SDT	76%	124~126℃

## 実施例 2

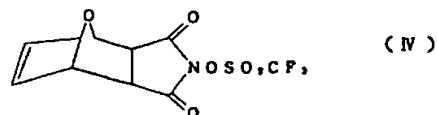
ポリ(4-ヒープチルオキシカルボニルオキシシステレン)(PBOCST)約20重量%(これは米国特許第4,491,628号に従って製造したがこの開示は本発明に参考として組みこまれる)、トリフルオロメチルスルホニルオキシ-7-オキサビシクロ-[2.2.1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド4重量%(これは実

て重量に基づく。

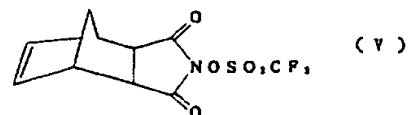
## 実施例 1

単官能性トリフルオロメチルスルホニルオキシジカルボキシイミド(すなわちジカルボキシイミドトリフレート)をBeardら、J. Org. Chem., 38, 3673(1973)の述べている方法と同様にして製造した。

ODT



MDT



SDT



施例1の方法に従って製造し、ODTと称する)、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテート76重量%から成るフォトレジスト調製物をシリコンウエハー状に被覆し、そして100℃のホットプレート上で1分間加熱して1.1μmの薄膜を得た。被覆したウエハーをアパーチャ-4(240~280nmの範囲の輻射)に調整したPerkin-Elmer PE 500露光装置上でクロムマスクを介して遠紫外放射線で露光し、8 mJ/cm<sup>2</sup>の露光を与えた。露光させたウエハーを90℃で90秒間、露光後加熱(post exposure bake)(PEB)に付し次にキシレンスプレー中で90秒間現像してほぼ真っすぐな壁形状を有する1μmのネガティブトーン像を得た。

## 実施例 3

ポリ(4-ヒープチルオキシカルボニルオキシシステレン-CO-4-ヒドロキシシステレン)(PBOCST-PHOST)樹脂20重量%(これは米国特

許出願第264,407号の開示に従って製造し、この開示は本発明に考として組み入れられる) およびトリフルオロメチルスルホニルオキシビシクロ(2.2.1)-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド2重量%(これは実施例1の方法に従って製造しMDTと称される)およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテート78重量%から成るフォトレジスト組成物をシリコンウエハー上に被覆し、ホットプレート上で70~100℃(好ましくは70~90℃の間)で1分間加熱し0.9μmの薄膜を得た。被覆したウエハーをアパーチャー4に調整したPerkin-Elmer PE 500露光装置上でクロムマスクを介して遠紫外放射線に露光し15mJ/cm<sup>2</sup>の露光を与えた。この露光したウエハーに90℃で90秒間露光後加熱(PEB)を施し続いて水性の水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)中で60秒間現像することによりほぼまっすぐな側壁を有する1μmのボ

#### 実施例 5

トリフルオロメチルスルホニルオキシビシクロ(2.2.1)-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド(MDT)2重量%、ビス-フエノールA-ジ-ε-ブチルカーボネイト5重量%、ノボラック樹脂20重量%およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテート73重量%から成る調製物をウエハー上に被覆し1.2μmの薄膜を得た。被覆したウエハーをUV2(240~260nm)中で遠紫外照射し10mJ/cm<sup>2</sup>の線量を与え、続いて90℃で90秒間PEBを行いそしてTMAH中で60秒間現像しポジティブモードで0.5および1μmの線を得た。

#### 実施例 6

ポリ(4-ε-ブチルオキシカルボニルオキシシスチレン-CO-4-ヒドロキシシスチレン)(PBOCST-PHOST)20重量%(これは米国特許出願第264,407号に述べられた方法により製造し

ジタイプ像を得た。図に得られた像を示した。

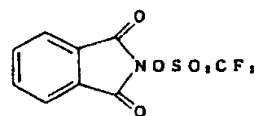
トリフルオロメチルスルホニルオキシ-7-オキサビシクロ(2.2.1)-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、トリフルオロメチルスルホニルオキシスクシンイミド(SDT)および1分子当たり2つのトリフレート基を含有する2官能性化合物例えばN,N'-ビストリフルオロメチルスルホニルオキシ(3-メチル-4,5-イミドシクロヘキス-3-エニル)スクシンイミドも同様な方法で画像形成できた。

#### 実施例 4

本発明の増感されたレジスト材料は電子線露光に対しても感光性がある。実施例2(PBOCSTおよびODT)の調製物を100℃で1分間加熱し25KeVでの電子線エネルギーの線量2μC/cm<sup>2</sup>で画像を形成し次に90℃で90秒間PEBを行いそしてキシレンスプレー中で30秒間現像した。高解像度のネガティブ像ができた。

た。)、N-トリフルオロメチルスルホニルオキシフタルイミド(PDT)0.75~1.0重量%

(PDT)

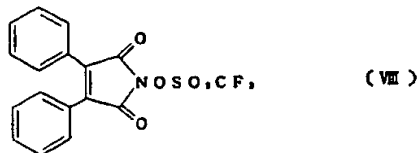


(VII)

およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを残り全部から成るフォトレジスト調製物を調製しシリコンウエハー上に4500rpmでスピンコートしホットプレート上で90℃1分間加熱し0.9~1.1μmの厚さを有する薄膜を得た。被覆したウエハーをアパーチャー4に調整したPerkin-Elmer PE 500露光装置上でクロムマスクを介して遠紫外放射線に露光し、8~10mJ/cm<sup>2</sup>の線量を与えた。この露光したウエハーに90℃で90秒間、露光後加熱(PEB)を施し、続いて水性のTMAH中で60秒間現像した。ほぼ垂直の側壁を有する1μmの画像が得られた。

## 実施例 7

ポリ(4-ヒープチルオキシカルボニルオキ  
シスチレン-CO-4-ヒドロキシスチレン)  
(PBOCST-PHOST) 20重量%、N-トリフルオロ  
スルホニルオキシジフェニルマレイミド(DPMT)  
(DPMT)

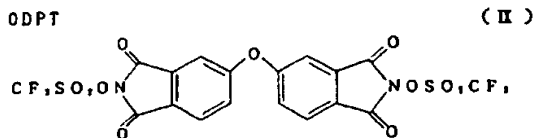


0.75~1.0重量%およびプロピレングリコール  
メチルエーテルアセテートを残り全部から成る  
ポジ型フォトレジスト調製物を調製しシリコー  
ンウェハー上に4500rpmでスピンコートしホット  
プレート上で90℃1分間加熱し0.9~1.1μmの  
厚さを有する薄膜を得た。被覆したウェハーを  
アパーチャー4に調整したPerkin-Elmer PE  
500露光装置上でクロムマスクを介して遠紫外

性のTMAH中で60秒間現像し、ほぼ垂直の側壁を  
有する1μmのポジティブ画像が得られた。

## 実施例 9

ポリ(4-ヒープチルオキシカルボニルオキ  
シスチレン-CO-4-ヒドロキシスチレン)  
(PBOCST-PHOST) 20重量%、N-トリフルオロ  
スルホニルオキシフタルイミジルエーテルおよ  
び(ODPT)



0.35~0.50重量%およびプロピレングリコール  
メチルエーテルアセテートを残り全部から成る  
フォトレジスト調製物を調製し、シリコンウェ  
ハー上に4500rpmでスピンコートし、ホットプ  
レート上で90℃1分間加熱し0.9~1.1μmの厚さ  
を有する薄膜を得た。被覆したウェハーをアパ

幅射線に露光し、UV2、UV3、UV4のモードで  
露光を与えた。この露光したウェハーに90℃で  
90秒間、露光後加熱(PEB)を施し、続いて水性  
のTMAH中で60秒間現像した。その結果は以下の  
通りである。

モード	波 長	露光線量	画像幅
UV2	240~280nm	8mJ/cm <sup>2</sup>	1.0 μm
UV3	280~380nm	24mJ/cm <sup>2</sup>	1.25 μm
UV4	360~450nm	30mJ/cm <sup>2</sup>	2.00 μm

全ての像はほぼ垂直な側壁を有した。

## 実施例 8

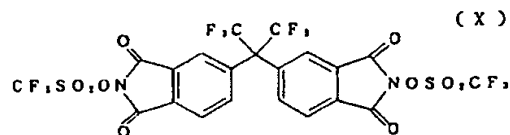
実施例7のレジスト組成物(PBOCST-PHOSTお  
よびDPMT)を調製し、同実施例中に述べた様に  
してシリコンウェハー上でスピンした。被覆し  
たウェハーを次に405nmでCENSOR h-line  
stepperで遠紫外輻射線に露光し40mJ/cm<sup>2</sup>の露  
光線量を与えた。この露光したウェハーに90℃  
で90秒間、露光後加熱(PEB)を施し、続いて水

ーチャー4に調整したPerkin-Elmer PE 500露  
光装置上でクロムマスクを介して遠紫外輻射線  
に露光しUV2のモードで平均波長254nmで8~  
10mJ/cm<sup>2</sup>の露光を与えた。この露光したウェ  
ハーに90℃で90秒間、露光後加熱(PEB)を施し、  
続いて水性の塩基中で60秒間現像した。得られ  
た画像は幅1μmのほぼ垂直な側壁を有してい  
た。

## 実施例 10

ポリ-ヒープチルオキシカルボニルオキシ  
スチレン20重量%、ビストリフルオロメチルビス  
-N,N'-トリフルオロメチルスルホニルオキ  
シフタルイミジルメタン(6FPDT)

(6FPDT)

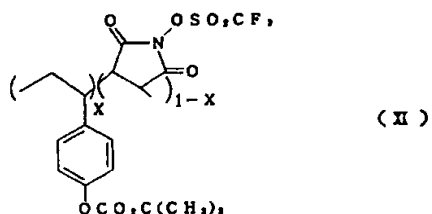


0.75~1.0重量%およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを残り全部から成るネガ型フォトレジスト調製物を調製した。この調製物をシリコンウエハー上に4500rpmでスピコートし、ホットプレート上で90℃1分間加熱し0.9~1.1 $\mu$ mの厚さを有する薄膜を得た。被覆したウエハーをアパーチャー4に調整したPerkin-Elmer PE 500露光装置上でクロムマスクを介して遠紫外放射線に露光し、UV2のモードで平均波長254nmで線量8~10mJ/cm<sup>2</sup>の露光を与えた。露光したウエハーをキシレン中で10秒間現像してほぼ垂直な側壁を有する1 $\mu$ mの画像を得た。

#### 実施例 11

ポリ(4- $\epsilon$ -ブチルオキシカルボニルオキシシチレン(PBOCST) 20重量%、N-トリフルオロメチルスルホニルオキシマレイミド0.75~1.0重量%およびプロピレングリコール

として使用しp- $\epsilon$ -ブチルオキシカルボニルオキシシチレンと重合させた。



得られた重合体であるポリ(4- $\epsilon$ -ブチルオキシカルボニルオキシシチレン-CO-N-トリフルオロメチルスルホニルオキシマレイミド)をシリコンウエハー上にスピコートしホットプレート上で90℃1分間加熱した。この被覆したウエハーをPerkin-Elmer PE 500露光装置上でUV2のモードで遠紫外放射線に露光し、線量25mJ/cm<sup>2</sup>を与えた。この露光したウエハーに90℃で90秒間、露光後加熱(PEB)を施した。

メチルエーテルアセテートを残り全部から成るネガ型フォトレジスト調製物を調製した。この調製物をシリコンウエハー上に4500rpmでスピコートし、ホットプレート上で90℃1分間加熱し0.9~1.1 $\mu$ mの厚さを有する薄膜を得た。被覆したウエハーをPerkin-Elmer PE 500露光装置上でクロムマスクを介してUV3のモードで遠紫外放射線に露光し、線量100mJ/cm<sup>2</sup>を与えた。この露光したウエハーに90℃で90秒間、露光後加熱(PEB)を施し、続いてキシレン中で10秒間現像してほぼ垂直な側壁を有する1 $\mu$ mの画像を得た。

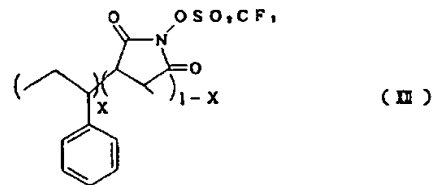
#### 実施例 12

N-トリフルオロメチルスルホニルオキシマレイミドのモノマーをC.D. BeardらJ. Org. Chem., 38, 3673 (1973)の方法で調製しそして米国特許第4,491,628号に記載の方法によりアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤

水性アルカリ中で現像すると1.25 $\mu$ mポジティブトーン画像が得られた。

#### 実施例 13

ポリ(マレイン酸、無水物-スチレン)共重合体をピリジン中で塩酸ヒドロキシルアミンと反応させ対応するN-ヒドロキシルマレイミド-スチレン共重合体を生成させた。その後この共重合体を



無水トリフリック酸(triflic anhydride)と反応させポリ(4- $\epsilon$ -ブチルオキシカルボニルオキシシチレン-CO-N-トリフルオロメチルスルホニルオキシマレイミド)を製造した。ポリ(4- $\epsilon$ -ブチルオキシカルボニルオキシシチレン(PBOCST) 20重量%、ポリ(N-

トリフルオロメチルスルホニルオキシマレイミド-CO-スチレン) 8重量%およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテート72重量%から成るフォトレジスト調製物を調製した。この調製物をシリコンウエハー上にスピンコートし、ホットプレート上で90℃1分間加熱し0.8~1.0 $\mu$ mの厚さを有する薄膜を得た。被覆したウエハーをPerkin-Elmer PE 500露光装置上でクロママスクを介してUV2のモードで遠紫外線に露光し線量20~25mJ/cm<sup>2</sup>を与えた。この露光したウエハーに90℃で90秒間、露光後加熱(PEB)を施し、続いてアニソール中で現像して基体上に良好な転写像を得た。

#### 実施例 14

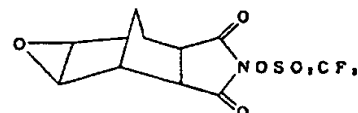
A. N-トリフルオロスルホニルオキシビシクロ-(2.2.1)-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド(MDT)を0℃で塩化メチレン中のメタクロロベルオキシ安息香酸を使用し酸

この調製物をシリコンウエハー上に3000rpmでスピンしホットプレート上で90℃1分間乾燥させた。被覆したウエハーをPerkin-Elmer PE 500露光装置上でアパーチャー4に調整し平均波長254nmの遠紫外線に露光し線量8~8mJ/cm<sup>2</sup>をウエハーに露光した。露光したウエハーに90℃で90分の露光後加熱(PEB)を施し、続いて水性塩基中で現像することによりほぼ垂直な側壁を有する1 $\mu$ mの線および間隔のパターンを得た。

驚くべきことに本発明のスルホニルオキシイミド(トリフレート)組成物の感光性は200~300nmの間で十分に透明であり、吸光度が好ましくは0.8より少ない増感剤を使用することにより増強することが見出された。これらの増感剤は増感剤からトリフレート受容体への電子移動メカニズムが起こっているものと考えられる。ポリ(4- $\epsilon$ -ブチルオキシカルボニルオキシ

化することにより増感剤を含有するエポキシドを調製した。クロマトグラフィ(シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル=2:1)により精製した。水素および炭素NMR、IRおよび紫外スペクトルにより、得られた物質がN-トリフルオロメチルスルホニルオキシビシクロ-(2.2.1)-ヘプト-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド(EXMDT)であることを確認した。

(EXMDT)



(XIII)

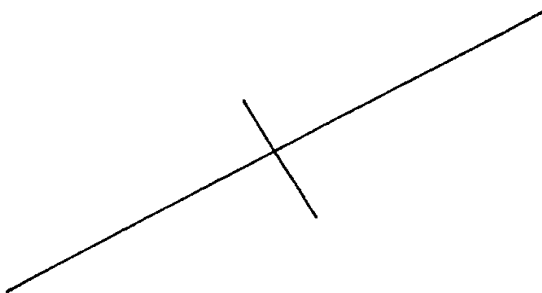
B. ポリ(4- $\epsilon$ -ブチルオキシカルボニルオキシスチレン-CO-4-ヒドロキシスチレン)(PBOCST-PHOST) 20重量%、上記で調製したエポキシ増感剤(EXMDT) 2重量%およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから成るポジティブトーンレジスト調製物を調製した。

スチレン-CO-4-ヒドロキシスチレン)(PBOCST-PHOST)レジスト組成物と使用された場合置換されたベンゼン化合物の中の我々の見出した芳香族フェノール例えばヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノール-A、2,6-ジ- $\epsilon$ -ブチル-4-メチルフェノール、3,3',5,5'-テトラ- $\epsilon$ -ブチルビスフェノールA、およびメチレンビスヒドロキノン、2,5-ジ- $\epsilon$ -ブチルヒドロキノンがビシクロ-(2.2.1)-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミドトリフレートを強化することを見出した。トリフレートのN-O結合が光分解したのちにフェノール化合物が化学的に増幅された露光工程の中でトリフリック酸の形成を増進すると考えられる。芳香族フェノールの付加的な利益としては電子線およびエックス線の露光に対するトリフレートの感光性の増加が見られることである。



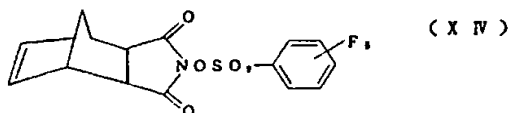
## 実施例 15

ポリ(4-ヒドロキシカルボニルオキシシスチレン-CO-4-ヒドロキシシスチレン)(BCOS-PHOS) 20重量%、N-トリフルオロメチルスルホニルオキシビシクロ-[2.2.1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド(MDT) 2重量%およびヒドロキノン 2重量%から成るレジスト調製物はエックス線露光に対して少なくとも2倍そして電子線露光に対して1.5倍に感度が増加することが示された。第1表にこの様な添加剤の添加の有無およびフォトレジストを比較して示した。



## 実施例 16

ポリ(4-ヒドロキシカルボニルオキシシスチレン)(PBOCST) 20重量%、N-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシビシクロ-[2.2.1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド 2重量%



ヒドロキノン 2重量%およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 71重量%から成るレジスト調製物を調製した。同様にヒドロキノンを含まないレジストを調製した。画像形成し現像することによりUV2中でネガ像を形成した場合ヒドロキノンを含有するレジストでは50 mJ/cm<sup>2</sup>で1 μmの画像を解像し、一方ヒドロキノンを含まないレジストでは100 mJ/cm<sup>2</sup>の線量

第 1 表

レジストポリマー	添加剤(%)	露光線	露光線量
PBOCST-PHOST	対照 (無添加)	X-線	70~90 mJ/cm <sup>2</sup>
"	"	UV (254nm)	4~6 mJ/cm <sup>2</sup>
"	"	電子線	5 μC/cm <sup>2</sup>
"	ヒドロキノン (1~3%)	X-線	15~25 mJ/cm <sup>2</sup>
"	"	UV (254nm)	2~3 mJ/cm <sup>2</sup>
"	"	e-beam	2.5 μC/cm <sup>2</sup>
PBOCST	対照 (無添加)	UV	3 mJ/cm <sup>2</sup>
"	ヒドロキノン (1~3%)	UV	0.5 mJ/cm <sup>2</sup>
"	ピロガロール (1~3%)	UV	1 mJ/cm <sup>2</sup>
"	ベンゾフェノン (1~3%)	UV	画像形成せず
"	ノボラック樹脂	UV	2.5 mJ/cm <sup>2</sup>

を必要とした。

## 実施例 17

塩基性で現像し得るネガ型レジストを調製できるがそこではp-ヒドロキシシスチレンの様なアルカリ可溶性塩基性樹脂を例えばアルコキシル化メラミンホルムアルデヒドまたは尿素ホルムアルデヒド樹脂および本発明のトリフレート増感剤のような架橋剤と結合させる。p-ヒドロキシシスチレン約15%、アルコキシル化尿素ホルムアルデヒド5%、MDT 2%およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテート78%から成る組成物はUV、電子線およびエックス線の放射線中で微細なネガ像を形成するがこれは尿素ホルムアルデヒド骨格からのアルコキシ基の分解にひき続く露光領域でのp-ヒドロキシシスチレンとの架橋が起こるためである。

以上本発明の好ましい実施態様を述べたが本発明はここで開示された正確な組成物に限定さ

れるものではなくしかもすべての変更修正に対して本発明の権利は前に述べた請求の範囲の定義に含まれるとみなされる。

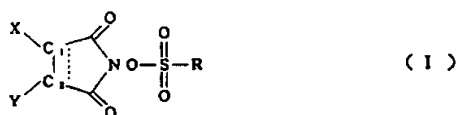
以上本発明を詳細に説明したが、本発明はさらに下記の実施態様によってこれを要約して示すことが出来る。

1)(a) 溶解度が酸で除去できる保護基の存在に依存する重合性または分子状組成物および

(b) 放射線に露光すると強酸を発生するスルホン酸前駆体の重合性または分子状組成物

から成る、フォトン、電子線およびエックス線露光装置で使用するためのレジスト。

2) スルホン酸前駆体が下記の構造式



1 に記載のレジスト。

3) スルホン酸前駆体が組成物の重量の 1 ~ 20 % の量で存在する前項 2 に記載のレジスト。

4) スルホン酸前駆体が組成物の重量の 5 ~ 10 % の量で存在する前項 3 に記載のレジスト。

5) 前記組成物が可溶性重合体および分子溶解度抑制化合物から成る前項 1 に記載のレジスト。

6) 分子溶解度抑制化合物がビスフェノール A ジーエーブチルカーボネートである前項 5 に記載のレジスト。

7) 置換されたベンゼン化合物の十分な量で強酸の生成を増強した前項 1 に記載のレジスト。

8) 置換されたベンゼン化合物が組成物の重量の 1 ~ 3 % の量で存在する前項 7 に記載のレジスト。

9) 置換されたベンゼン化合物がヒドロキノン、

(ここで C<sub>1</sub> および C<sub>2</sub> は単結合または二重結合を形成し、R は -CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Z (ここで n は 1 ~ 4 であり Z は H、アルキルまたはアリール、



ここで m は 1 ~ 5 である) から選ばれ、そして

X および Y は (1) 1 つまたはそれ以上のヘテロ原子を含んでもよい単環または多環を形成するか、(2) 縮合した芳香環を形成するか、(3) 独立して水素、アルキルまたはアリールであるか、(4) 他のスルホニルオキシイミドを含む残基に結合してよく、または (5) 重合性連鎖またはバックボーンに結合してもよい) を有するスルホニルオキシイミドである前項

レソルシノール、ピロガロール、p-ビスフェノール A、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチルビスフェノール A、およびメチレンビスヒドロキノンからなる群から選ばれた前項 7 に記載のレジスト。

10) スルホン酸前駆体がトリフルオロメチルスルホニルオキシ-7-オキサ-ビシクロ-(2.2.1)ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミドおよびトリフルオロメチルスルホニルオキシ-ビシクロ-(2.2.2)-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミドからなる群から選ばれた前項 1 に記載のレジスト。

11) 200 ~ 300 nm に 0.8 より少ない吸光度を有する前項 1 に記載のレジスト。

#### 4. 図面の簡単な説明

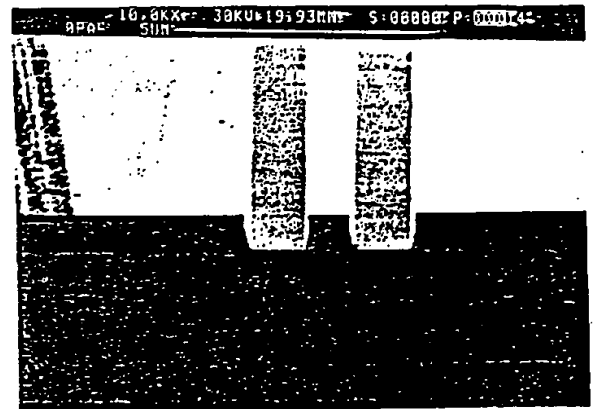
第 1 図は、1 μm の線および間隔でほぼ垂直な

形状を有するフォトレジスト画像の拡大写真である。

第 1 図

特許出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

復代理人 弁理士 高 木 千



第1頁の続き

⑤Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

H 01 L 21/027

- |        |                  |   |
|--------|------------------|---|
| ⑦発 明 者 | ラニー・ワイーリン・クウオン   | アメリカ合衆国ニューヨーク州 (12590) ウオツピン ガーズフォールズ、ミーナドライブ31       |
| ⑦発 明 者 | ステイブ・セイイチ・ミウラ    | アメリカ合衆国ニューヨーク州 (12601) ボキープシ、アルダドライブ97                |
| ⑦発 明 者 | メルビン・ウォレン・モンゴメリー | アメリカ合衆国ニューヨーク州 (12550) ニューウインザー、マニューシユドライブ23          |
| ⑦発 明 者 | ウエイン・マーティン・モロー   | アメリカ合衆国ニューヨーク州 (12590) ウオツピン ガーズフォールズ、リディアドライブ (番地なし) |
| ⑦発 明 者 | ハーバース・シング・サクデブ   | アメリカ合衆国ニューヨーク州 (12590) ウオツピン ガーズフォールズ、タングルウッドドライブ14   |

手続補正書(方式)  
平成 4 年 4 月 8 日

特許庁長官 榎 松 敏 殿

1. 事件の表示

平成 2 年特許願第 31681 号

2. 発明の名称

化学的に増補されたフォトレジスト

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 アメリカ合衆国 10504, ニューヨーク州アーモンク  
(番地なし)

名称 (709) インターナショナル・ビジネス・マシーニズ・  
コーポレーション

4. 復代理人

住所 東京都千代田区麹町 3 丁目 2 番地(相互第一ビル)  
電話 (261) 2022

氏名 (9173) 高 木 千

5. 補正命令の日付

平成 2 年 11 月 13 日(発送日 平 2. 11. 27)

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明および図面の簡単な  
説明の欄、および図面ならびに代理権を証明  
する書面

7. 補正の内容

- 1) 明細書第 38 頁下から第 2 行～第 39 頁第 2 行の  
図面の簡単な説明の欄の記載を削除します。
- 2) 図面第 1 図を削除します。
- 3) 別紙のとおり復代理人委任状を提出します。

以 上

